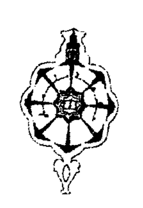
	Groupe :	répétitif

UNIVERSITE DE TLEMCEN
FACULTE DES SCIENCES
Département de Chimie



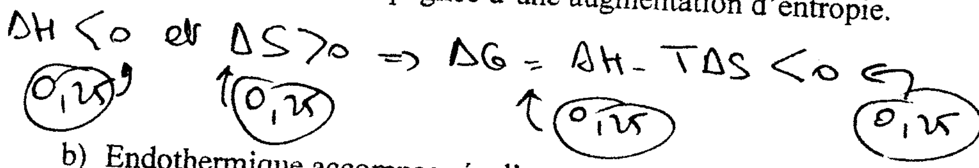
LMD-(ST/SM) – 2008/09 - 2ème semestre - Le 25/06/2009 Durée : 1h30mn

Examen final de Chimie 2

Questions de Cours (5,5 pts)

I. Indiquez le signe de ΔG pour une réaction :

a) Exothermique accompagnée d'une augmentation d'entropie.



b) Endothermique accompagnée d'une augmentation d'entropie.

(0,25) $\Delta H > 0$ et $\Delta S > 0 \Rightarrow$ le signe de ΔG dépend des valeurs de ΔH et ΔS

(0,25) si $\Delta H > T\Delta S \Rightarrow \Delta G > 0$ (0,25) x 2

$\Delta H < T\Delta S \Rightarrow \Delta G < 0$ (0,25) x 2

c) Une variation de température peut-elle avoir une influence sur le signe de ΔG dans le cas a) ou b) ? Si oui, expliquez de quelle façon.

(0,5) a) il n'y a pas d'influence de température sur le signe de ΔG

(0,5) b) oui, il y'a une influence car avec la variation de T ΔG peut changer de signe ex si $\Delta G < 0 \Rightarrow T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$

II. Soit la réaction : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

a) Donnez l'expression de la vitesse.

(0,5) $v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d}\frac{d[B]}{dt}$

b) Donnez l'équation de la loi de vitesse sachant que les ordres partiels par rapport aux réactifs A et B sont respectivement 0,5 et 2.

(1) $v = k[A]^{0,5}.[B]^2$

c) En déduire l'ordre global de la réaction.

(0,5) ordre global $= 0,5 + 2 = 2,5$

UNIVERSITE DE TLEMCEN
FACULTE DES SCIENCES
Département de Chimie



LMD-(ST/SM) – 2008/09 - 2ème semestre - Le 25/06/2009 Durée : 1h30mn

Examen final de Chimie 2

Exercice 1

Calculez la variation d'entropie lorsqu'une mole d'iode solide I_2(s) à 25°C est chauffée jusqu'à sa vaporisation à 184°C sous la pression atmosphérique.

Données :

$C_p(I_{2(s)})$ = 54,6 J/K.mol $C_p(I_{2(l)})$ = 81,5 J/K.mol

Température de fusion de l'iode t_f = 113,6 °C

Enthalpie de fusion (ou chaleur latente de fusion) ΔH_{fus} = 15633 J/mol

Enthalpie de vaporisation (ou chaleur latente de vaporisation) ΔH_{vap} = 25498 J/mol.

Exercice 2

Pour la réaction $N_2(g) + 3H_2(g) \leftrightarrow 2NH_3(g)$, K_c = 61 et ΔH_r = -92,22 kJ à 500K.

A un stade quelconque de la réaction, les concentrations molaires de N_2, H_2 et NH_3 sont respectivement : 10^{-3} mol/l, 3.10^{-3}mol/l et 2.10^{-3}mol/l.

1- Calculez le quotient réactionnel Q.
2- Indiquez si l'ammoniac NH_3 a tendance à se former ou à se décomposer.
3- Déterminez la constante K_{p1} à 500 K
4- Calculez K_{p2} à 800 K. Comparez K_{p1} à K_{p2}. Ce résultat était-il prévisible ?
   On donne R = 0,082 l.atm/mol.K et R= 8,314 J/mol.K.
   On suppose que ΔH_r reste constante dans le domaine de température compris entre 500K et 800K.

Exercice 3

On considère l'équilibre : PCl_5 (g) $\leftrightarrow$ $PCl_3(g) + Cl_2(g)$

1- Indiquez le sens(direct ou inverse) de déplacement de l'équilibre si :
   a- On augmente la pression totale
   b- On augmente la température
   c- On diminue la concentration molaire de PCl_3
2- Déterminez la constante d'équilibre K_p à 500K.
3- Sous une pression totale P_t = 3,0 atm et à 500K, le nombre de moles initiales de PCl_5 est n_0 = 0,15 mol. Quelle est la composition du mélange à l'équilibre ?

Données (supposées indépendantes de la température)

Espèces	$PCl_5(g)$	$PCl_3(g)$	$Cl_2(g)$
ΔH_f° (kJ/mol)	-375,9	-287,0	0
S°(J/K.mol)	364,5	311,7	223,0

Corrigé de l'examen final de Chimie 2 — 2008/2009

Exercice 1 : (4 pts)

Axe T(K) : 298 (25) — 386,6 (113,6) — 457 (184)

(0,5)

$$\Delta S_1 = n C_{ps} \ln \frac{T_2}{T_1} = 1 \cdot 54,6 \ln \frac{386,6}{298} = 14,21 \text{ J/K}$$ (0,5)

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_f}{T_f} = \frac{15633}{386,6} = 40,44 \text{ J/K}$$ (0,5) (0,5)

$$\Delta S_3 = n C_{pl} \ln \frac{T_3}{T_2} = 1 \cdot 81,5 \ln \frac{457}{386,6} = 13,63 \text{ J/K}$$ (0,25) (0,25)

$$\Delta S_4 = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} = \frac{25498}{457} = 55,79 \text{ J/K}$$ (0,25) (0,5)

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = 14,21 + 40,44 + 13,63 + 55,79 = 124,07 \text{ J/K}$$ (0,5)

Exercice 2 : (4,5 pts)

1) $$Q = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{(2\,10^{-3})^2}{10^{-3} \cdot (3\,10^{-3})^3} = 0,15\,10^6$$ (0,5) (0,5)

2) $Q > K_c$ (0,25), NH_3 a tendance à se décomposer (0,5) jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

3) $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = 61\,(0,082 \cdot 500)^{-2}$ avec $\Delta n = 2 - 4 = -2$ (0,25) (0,5)

$$K_p = \frac{61}{(0,082 \cdot 500)^2} = 0,036$$ (0,25)

4) K_{p_2} à 800 K

(0,5)

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = -\frac{92,22\,10^3}{8,314}\left(\frac{1}{500} - \frac{1}{800}\right) = -8,31$$

$$\Rightarrow \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = e^{-8,31} \Rightarrow K_{p_2} = K_{p_1} \cdot e^{-8,31}$$

$$K_{p_2} = 8,85 \cdot 10^{-6}$$ (0,5)

$K_{p2} < K_{p1}$ ← (0,25)

Ce résultat était prévisible car si T ↑ avec $\Delta H_r < 0$

$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} < 0 \Rightarrow \frac{K_{p2}}{K_{p1}} < 1 \Rightarrow K_{p2} < K_{p1}$ } (0,5)

Exercice 3 : (6 pts)

① $PCl_{5(g)} \longleftrightarrow PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$

a) si P ↑ n_g ↘ ⇒ sens inverse (sens 2) (0,5)

b) si T ↑ l'équilibre se déplace dans le sens endothermique de la réaction. Pour cela il faut déterminer ΔH_r pour connaître le signe.

$\Delta H_r = \Delta H^\circ_f(PCl_3) - \Delta H^\circ_f(PCl_5) = -287,0 + 375,9 = +88,9\ kJ$

Donc si T ↑ et $\Delta H_r > 0$ ⇒ sens direct (sens 1) (0,5)

c) si $[PCl_3]$ ↘, l'équilibre se déplace de façon à compenser cette perte, donc à former PCl_3 ⇒ sens direct (sens 1) ← (0,5)

2) K_p à 500 K

$\Delta G = -RT\ln K_p \Rightarrow \ln K_p = -\frac{\Delta G}{RT} \Rightarrow K_p = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$ ← (0,25)

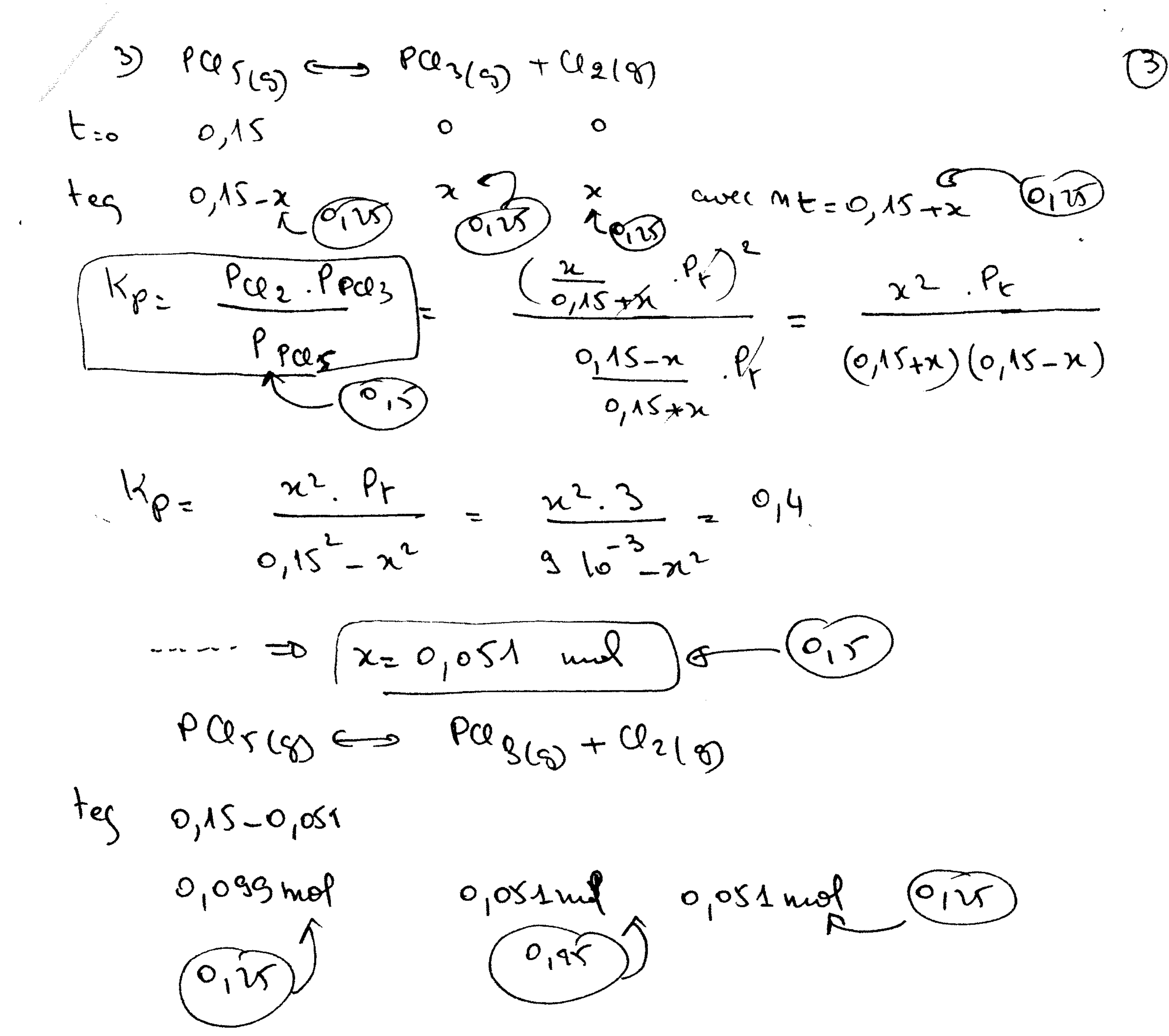
(0,5) ↗

avec $\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r = 88,9 - 500(223,0 + 311,7 - 364,5).10^{-3}$ ← (0,5)

$\boxed{\Delta G_r = 3,8\ kJ}$ ← (0,25)

donc $K_p = e^{-\frac{3,8\,10^3}{8,314.500}} = e^{-0,91} = 0,4$

$\boxed{K_p = 0,4}$ ← (0,25)



3) $PCl_{5(g)} \rightleftarrows PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$ (3)

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
$t=0$	0,15	0	0
t_{eq}	$0,15-x$ (0,25)	x (0,25)	x (0,25)

avec $n_t = 0,15 + x$ (0,25)

$$K_p = \frac{P_{Cl_2} \cdot P_{PCl_3}}{P_{PCl_5}} = \frac{\left(\frac{x}{0,15+x} \cdot P_t\right)^2}{\frac{0,15-x}{0,15+x} \cdot P_t} = \frac{x^2 \cdot P_t}{(0,15+x)(0,15-x)}$$ (0,5)

$$K_p = \frac{x^2 \cdot P_t}{0,15^2 - x^2} = \frac{x^2 \cdot 3}{9\ 10^{-3} - x^2} = 0,4$$

...... ⇒ $x = 0,051$ mol (0,5)

$PCl_{5(g)} \rightleftarrows PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$

t_{eq} $0,15 - 0,051$

0,099 mol (0,25) 0,051 mol (0,25) 0,051 mol (0,25)